

LE LASER DANS LES DÉPOSITIONS DES COUCHES MINCES PAR LES PROCÉDÉS LCVD

Oumelkheir BABAHANI et Fethi KHELFAOUI

Laboratoire LENREZA, Département de Physique, Faculté des Sciences, Technologie et Sciences de la Matière, Université Kasdi Merbah – Ouargla, 30000 Ouargla, Algérie

E-mail : babahaniok@hotmail.com

RÉSUMÉ : La déposition des couches minces est actuellement très utilisée dans plusieurs domaines industriels comme dans la fabrication des cellules solaires et des écrans plats. Ces couches minces sont élaborées par des procédés PVD ou CVD. Les procédés LCVD sont des procédés CVD utilisant des sources LASER.

Le LASER joue un rôle très important dans ces dépositions ; il peut chauffer localement le substrat. Divers lasers à gaz, tels que les lasers d'argon et les lasers de CO₂, sont souvent utilisés en raison de leurs densités de puissance élevées. Les sources LASER peuvent exciter les atomes et les molécules et activer la dissociation et la décomposition du mélange gazeux introduit dans les réacteurs LCVD. Les réactions photochimiques sont beaucoup plus sélectives que celles dans le cas de dépositions par procédés CVD assisté par plasmas (PECVD) ou par procédés CVD assisté par photons (Photo-CVD). Dans les procédés LCVD beaucoup de phénomènes et de mécanismes peuvent interférer. Un mélange gazeux (SiH₄ + H₂) introduit dans un réacteur LCVD, pour la déposition de silicium hydrogéné amorphe (a-Si:H), peut montrer le rôle du LASER et son effet sur le taux de déposition.

MOTS-CLÉS : déposition, procédés CVD, dissociation chimique, réactions photochimiques, LCVD

Nomenclature :

γ : La probabilité de recombinaison.

h_{cv} : coefficient d'échange par convection.

K : coefficient d'extinction du milieu.

M_k : masse moléculaire du radical.

R : fraction d'intensité réfléchie.

s : La probabilité de déposition.

\vec{v} : la vitesse d'une particule fluide.

λ_{th} : la conductivité thermique du fluide.

μ : la viscosité dynamique du fluide.

e : L'énergie totale par unité de masse.

\vec{q} : Le flux de chaleur perdu par conduction thermique.

η : La viscosité de volume du fluide.

β : La probabilité de la réaction à la surface.

P : une éventuelle production volumique de chaleur propre

r : la perte de chaleur volumique due au rayonnement.

\vec{I} : Le tenseur unité.

$\vec{\tau} = (\tau_{i,j})_{i,j}$: le tenseur des contraintes visqueuses

\vec{f} : La résultante des forces massiques s'exerçant dans le fluide.

E_D : énergie d'activation.

\vec{g} : accélération de la pesanteur.

k_B : constante de Boltzmann.

n : indice de réfraction.

p : la pression.

T : la température.

t : le temps.

ρ : la masse volumique du fluide.

σ : la conductivité électrique

C_v : capacité calorifique.

1. Introduction

A la fin du dernier siècle plusieurs chercheurs, ont traité la déposition de couches minces par procédés CVD (dépôts chimiques en phase vapeur ou ‘Chemical Vapor Deposition’). Le premier dépôt CVD a été réalisé par D.J. Peacock en 1966 (Tan-92). Depuis, cette technique a subi beaucoup de modifications et d’améliorations. On peut citer la déposition des couches diélectriques (Chan-98, Ezh-99), la déposition des couches reproductibles en épaisseur (Hitch-93, Mc Kin-96). Dans la plupart de ces travaux, on s’est intéressé aux propriétés du film déposé et on a cherché à améliorer le taux de déposition (Chen-84, Sing-98). D’autres travaux se sont intéressés au calcul de l’indice de réfraction des films déposés. Dans l’industrie des cellules photovoltaïques, panneaux solaires, transistors etc..... ; on peut déposer une couche mince de silicium hydrogéné amorphe (a-Si:H).

Actuellement plusieurs procédés CVD sont utilisés pour la préparation des couches minces ; nous citerons, entre autres, le procédé CVD assisté par plasma (ou PECVD), le procédé CVD assisté par photons (ou photo-CVD) et le procédés CVD assisté par Laser (ou LCVD). Les procédés CVD sont économiques. Les procédés CVD permettent de contrôler la déposition, de déposer différentes couches sur le substrat et d’atteindre une très grande pureté.

Dans ce travail nous présentons le principe de la déposition par procédés Laser, les phénomènes et les formalismes. Nous avons choisis un mélange gazeux ($\text{SiH}_4 + \text{H}_2$) introduit dans un réacteur LCVD pour mieux comprendre le rôle du LASER et son effet sur le taux de déposition.

2. Les procédés CVD

2. 1. Les étapes de la déposition CVD

La déposition par les procédés CVD suit les étapes suivantes :

- 1) Diffusion du réactif vers la surface du substrat.
- 2) L’adsorption du réactif.
- 3) La réaction chimique.
- 4) La désorption des gaz produits.
- 5) Diffusion des gaz hors de la surface du substrat [1].

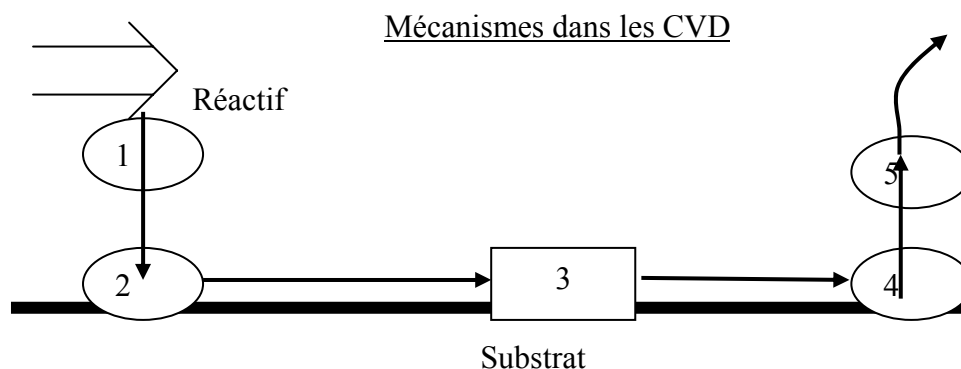


Figure 1. : Les étapes d’une déposition CVD [1]

2. 2. Les différents types de procédés CVD

Il existe plusieurs types de dépôt CVD. Les procédés les plus utilisés sont :

- Le dépôt CVD sous pression atmosphérique (ou APCVD)
- Le dépôt CVD à basse pression (ou LPCVD)
- Le dépôt CVD assisté par plasma (ou PECVD)
- Le dépôt CVD assisté par photon (ou Photo-CVD)
- Le dépôt LASER CVD (ou LCVD)

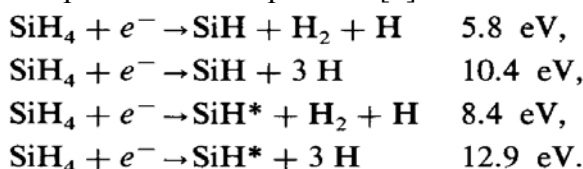
2. 3. Le dépôt CVD assisté par plasma (PECVD : Plasma Enhanced CVD)

La technique de PECVD permet de réaliser des films à basses températures (inférieures à 400°C). Dans cette méthode, la décomposition du gaz réactif est favorisée par l'utilisation d'un plasma (Schu-88). Le plasma peut être généré soit par radiofréquence (RF) (Kim-91, Lai-99), soit par résonance cyclotronique électronique (ECR). La technique PECVD (ECR) fait partie des techniques les plus utilisées dans le domaine de la microélectronique (Wata-85).

De façon générale et du fait des basses températures (moins de 400°C), le dépôt PECVD permet de minimiser le risque de contamination et de diffusion des dopants (Naga-96). Les couches obtenues sont de bonne qualité.

Dans un travail antérieur [2-5], nous avons calculé le taux de déposition de silicium d'un mélange (SiH₄, H₂) en utilisant une modélisation numérique. Cette modélisation traite la cinétique chimique, la mécanique du fluide et le transfert de masse. Les résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par le dispositif expérimental de L. Layeillon [6] et ses collaborateurs. Un autre calcul [5] nous a montré l'influence du pourcentage de l'hydrogène dans le mélange gazeux sur le taux de déposition. Le taux de déposition augmente de 04.06 Å /min à 24.20Å /min en augmentant le taux d'hydrogène de 70% à 94%. On note que ce taux est très faible car le réacteur de l'étude est très simple. D'autres travaux avec d'autres géométries de réacteurs et dans d'autres conditions ont trouvé que le taux de déposition augmente en diminuant le taux d'hydrogène [7].

Dans cette technique le taux de déposition avec un Plasma RF (13.56 MHz) est de 20 Å/s [8]. Dans la technique PECVD Les électrons sont responsables de la dissociation et de la décomposition du gaz introduit dans le réacteur. Les radicaux résultants interviennent pour former le film voulu. Pour avoir une couche mince (a-Si-H), quelques réactions électrons-neutres produisent la déposition [9]:



2. 4. Le dépôt CVD assisté par photon (Photo-CVD)

Les sources de lumière utilisées dans la Photo-CVD sont les lampes à deutérium (D₂), à xénon (Xe) ou à mercure (Hg). Cette technique permet d'obtenir des films de très bonne qualité à de très basses températures. Les gaz réactifs peuvent être excités par irradiation UV, permettant ainsi de les décomposer à plus faibles températures (Chen-84). La vitesse de dépôt est également très importante (Tani-92), ce qui réduit le temps de cycle (Sing-98). Toute fois, la température de dépôt ne doit pas être trop basse (inférieure à 300°C) sinon l'indice de réfraction, et donc la densité du film, diminue (Mats-88).

2. 5. Le dépôt CVD assisté par Laser

Le dépôt LASER CVD est une méthode très récente. Elle a connu un développement considérable ces 25 dernières années [10]. Elle utilise un jet du gaz et un faisceau LASER. Le substrat est chauffé à de très hautes températures (500 à 2500°C). Ce procédé est utilisé pour déposer des matériaux comme le carbone, le molybdène [2]. Le faisceau laser peut être pulsé ou continue. Il peut engendrer un plasma localisé dans la technique d'ablation laser PLD ; Il peut aussi élever simplement la température du substrat (activation thermique) dans les techniques LCVD.

2. 6. Les avantages des dépôts CVD assisté par Laser

Les dépôts obtenus par ces méthodes sont très localisés. L'utilisation des techniques CVD assisté par Laser donne plusieurs avantages :

- 1) Un pouvoir d'utilisation de substrats de très petites dimensions (quelques millimètres carrés).
- 2) Elles ne nécessitent aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte.
- 3) Un pouvoir d'obtenir des couches alternatives.
- 4) Elles effectuent des dépôts à des températures relativement basses du substrat.
- 5) Un contrôle et une résolution spatiale.
- 6) Elles évitent les dommages engendrés par les espèces chargées (ions et électrons) se trouvant dans les plasmas.
- 7) Elles minimisent la génération des défauts liés aux contraintes thermique [7].

2. 7. La déposition par ablation laser (PLD)

Cette technique a été proposée par l'équipe de Bell Core [4] et rapidement appliquée par d'autres groupes. Il s'agit d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée (laser eximère ou laser Yag).

Le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement "une plume" de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. La PLD se distingue des autres techniques par son fort taux de déposition instantanée (le taux d'évaporation peut atteindre 10^{22} at/cm² comparé à 10^{16} at/cm² pour la pulvérisation). L'énergie des particules est également plus élevée que pour d'autres procédés, tout en maintenant le substrat à une température inférieure [10]. Le taux de déposition par la méthode PLD peut atteindre 100 m/s [11].

3. Les techniques de déposition par procédé LCVD

La technique LCVD (figure 1) peut être élaborée par des Lasers (Laser à CO₂ et Nd-Yag) qui se caractérisent par une interaction principalement thermique avec le substrat (activation thermique). On peut utiliser aussi les Lasers excimères tels que XeCl (308 nm), KrF (248 nm), ArF (193 nm) et F₂ (153 nm) [7]. Le taux de déposition des fibres de carbone par ces procédés est de 2mm/s à 200 mm/s [10].

3. 1. Principe des techniques LCVD

Les procédés LCVD peuvent être des cas particuliers des procédés Photo-CVD. Ces techniques (LCVD et Photo-CVD) utilisent l'effet des photons pour induire la décomposition du gaz réactif. Dans ces techniques la radiation incidente (les photons) est absorbée par des atomes ou des molécules. Ces atomes passent de l'état fondamental à l'état excité. Les atomes excités transfèrent par collisions une partie ou la totalité de leur énergie aux molécules du gaz précurseur qui se décompose et forme le film déposé [7].

3. 2. Les paramètres influents sur la déposition LCVD

La formation d'une couche mince est un phénomène complexe. Les propriétés dépendent de plusieurs paramètres (le type de Laser, la température, le mélange gazeux, le délai entre deux impulsions, les propriétés physico-chimiques du substrat, les paramètres plasma, le degré d'ionisation, l'énergie cinétique des espèces,).

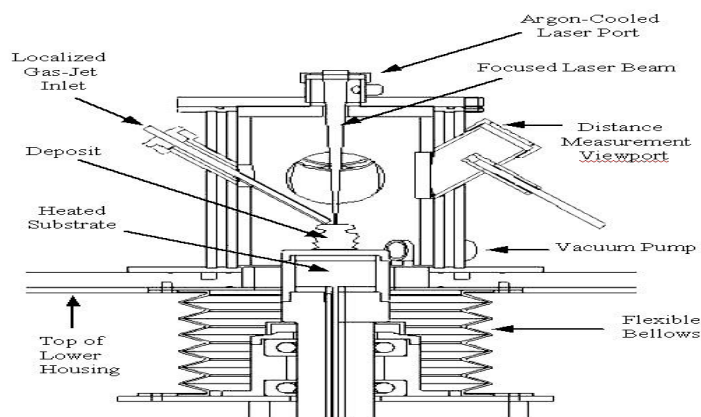


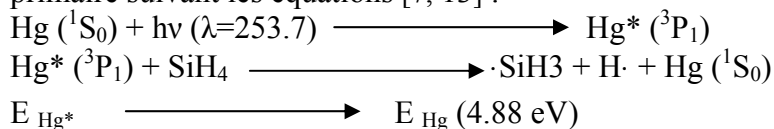
Figure 1 : Coupe d'un réacteur LCVD [10]

4. Les phénomènes physiques intervenant lors de la déposition LCVD

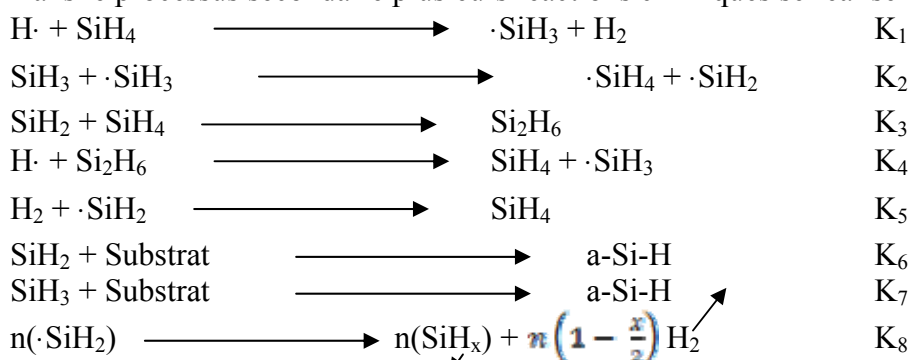
Le LCVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique, un processus cinétique et un phénomène de transport [12]. Les dépôts sont obtenus par des réactions chimiques entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Les sections suivantes présentent l'étude pour une déposition LCVD de a-Si:H à partir d'un mélange (SiH₄, H₂).

4. 1. Les réactions chimiques

Pour la déposition d'une couche mince (a-Si:H) par procédés Photo-CVD ou LCVD à partir d'un mélange (SiH₄ + H₂), il faut choisir les radiations convenables car le seuil d'absorption du silane est situé en dessous de 165 nm. Si la longueur d'onde du laser est plus grande, on introduira des atomes de mercure (Hg) qui interviennent dans le processus primaire suivant les équations [7, 13] :



Dans le processus secondaire plusieurs réactions chimiques se réalisent tels que :



(K_i, i=1,8) sont des constantes des réactions en [cm³ s⁻¹].

4. 2. Interaction Laser-matière lors de déposition LCVD

L'intensité du faisceau Laser I₀ pénètre dans un milieu solide (substrat) ou dans le mélange gazeux. Les électrons libres du réseau cristallin vont acquérir de l'énergie de l'onde électromagnétique, ils seront excités. La variation de l'intensité transmise au substrat I(z) est une fonction de la profondeur (z), elle dépend du coefficient d'absorption du milieu α. L'intensité décroît selon la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{2\omega K}{c} \quad \text{et} \quad R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (2)$$

4. 3. Absorption de l'énergie photonique par un métal

Si on considère le Laser comme un signal de température périodique sinusoïdal, il pénètre la surface d'un milieu continu semi infini à la profondeur L_{th} .

$$L_{th} = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \quad (3)$$

La conductivité thermique λ_{th} peut s'écrire comme la somme de deux contributions :

$$\lambda_{th} = \lambda_e + \lambda_p \quad (4)$$

λ_e : la contribution des électrons ou trous

λ_p : La contribution des phonons.

La contribution des porteurs de charge est liée à la conductivité électrique σ du matériau par la relation de Weidman-Franz :

$$\lambda_e = LT\sigma \quad (5)$$

4. 4. La cinétique chimique

La cinétique chimique permet de valider des hypothèses sur les mécanismes réactionnels des réactions chimiques, elle permet aussi de calculer les concentrations qui donnent le taux de déposition.

Loi de Fick :

La loi de Fick permet de calculer les concentrations de chaque espèce diffusante. Pratiquement le coefficient de diffusion (D) varie suivant la loi d'Arrhenius avec la température et l'énergie d'activation (E_D) :

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E_D}{RT}\right] \quad (6)$$

D_0 : Facteur pré exponentiel [12].

Equation de diffusion de masse :

$$\vec{v} \cdot \vec{\nabla} C^k = D_k \cdot \Delta C^k + R_k \quad (7)$$

où D_k et C^k sont respectivement le coefficient de diffusion et la concentration du radical (k).

R_k le taux de production (ou de consommation) en volume de chaque radical ou molécule (k) ; il s'écrit sous la forme :

$$\frac{d[SiH_4]}{dt} = R_{SiH_4} = -K_1[H][SiH_4] + K_2[SiH_3]^2 - K_3[SiH_2][SiH_4] + K_4[H][Si_2H_6] + K_5[H_2][SiH_2]$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = R_{H_2} = K_1[H][SiH_4] - K_3[H_2][SiH_2] + K_6[SiH_2]^2$$

$$\frac{d[Si_2H_6]}{dt} = R_{Si_2H_6} = K_3[SiH_2][SiH_4] - K_4[H][Si_2H_6]$$

4. 5. La mécanique des fluides

Pour la modélisation fluide dans l'étude de la déposition par LCVD, le mélange gazeux introduit dans le réacteur obéit aux équations de conservations. Il s'agit des équations de continuité, de quantité de mouvement et d'énergie :

L'équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{v}) = 0 \quad (8)$$

Equation de Navier Stokes (bilan de la quantité de mouvement) :

$$\frac{\partial (\rho \vec{v})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) = -\vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} + \rho \vec{f} \quad (9)$$

Équation de bilan de l'énergie :

$$\frac{\partial (\rho e)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot [(\rho e + p) \vec{v}] = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\tau} \cdot \vec{v}) + \rho \vec{f} \cdot \vec{v} - \vec{\nabla} \cdot \vec{q} + r \quad (10)$$

4. 6. La conduction thermique

L'énergie absorbée se diffuse latéralement dans le substrat par conduction thermique. La conduction dans le solide peut être exprimée par :

$$\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} - \text{div}(\lambda_{th} \cdot \overline{\text{grad}T}) = +P \quad (11)$$

4. 7. La convection thermique

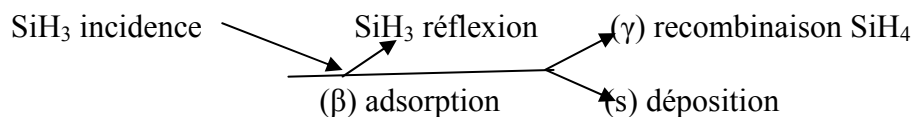
Le fluide (mélange gazeux) est en mouvement macroscopique, le flux de chaleur échangé par convection est [14] :

$$\Phi_{cv} = h_{cv}(T_f - T_{\infty}) \quad (12)$$

4. 8. Le Taux de déposition

Les radicaux SiH₂ forment la couche a-Si:H avec une proportion (s) des radicaux SiH₃. Une autre proportion (γ) des radicaux SiH₃ forme avec les radicaux (H) des molécules de SiH₄.

La proportion des radicaux SiH₃ adsorbée est la probabilité de la réaction à la surface (β) : β = γ + s [2, 6].



Le taux de déposition total est :

$$R_d = s v_{SiH_2} + v_{SiH_3} \quad (13)$$

Le nombre de chocs des particules avec la surface par unité de surface et de temps (v) est donné par la théorie cinétique des gaz [15, 16].

$$v = C^s_k (k_B T / 2\pi M_k)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

5. Conclusion

On peut traiter la déposition LCVD suivant les modèles fluide, thermique ou cinétique. On peut calculer le taux de déposition en utilisant une modélisation numérique avec un bon choix du maillage faisant intervenir les différentes équations précédentes. Plusieurs modèles thermique et fluide bidimensionnel et tridimensionnel ont été utilisés en appliquant le logiciel FLUENT. Le choix des conditions initiales et des conditions aux limites peuvent être posé suivant les propriétés du laser, la géométrie du réacteur, le choix du mélange gazeux, du substrat et des conditions initiales.

Références

- [1] N. Cheung ; *Plasma Enhanced CVD* ; U. C. Berkeley ; article relevé sur internet (2004).
- [2] O.K. Babahani ; *Mémoire de magister* ; Université de Ouargla ; Mai 2004.
- [3] O.K. Babahani, F. Khelfaoui et M.T. Meftah ; *Modélisation de plasmas pour la déposition de couches minces par procédés PECVD* ; 7^{ème} Internationale Conférence sur la Physique Energétique (SIPE'7) ; Béchar, 3-5 Octobre 2004.
- [4] O.K. Babahani, F. Khelfaoui et M.T. Meftah. ; *Etude de l'homogénéité lors de la déposition de couches minces par procédés PECVD* ; Communication Affichée au Journée Scientifique Algéro-Française (JSAF2004), Ouargla, 11-13 Décembre 2004.
- [5] O.K. Babahani et F. Khelfaoui ; *L'hydrogène dans les dépositions CVD* ; Communication Affichée au Workshop National Sur l'Hydrogène (WNHO 2009) ; Ouargla, le 29 Avril 2009.
- [6] L. Layeillon, P. Duverneuil, J.P. Couderc et B. Despax ; *Analysis and modelling of plasma enhanced CVD reactors* ; Plasmas Sources Sci. Technol. **3** ; pp61-71 (1994).
- [7] A. Barhdadi ; *Exposé Laboratoire de physique des semi-conducteurs et de l'énergie solaire (P.S.E.S)* ; Ecole Normale supérieure de Rabat; URL: [http:// www.ens-rabat.ac.ma](http://www.ens-rabat.ac.ma) ; (2002) ; consulté le 29/10/2009.
- [8] Bernd Stannowski et Ruud E.I. Schropp ; *Performance Of VHF-PECVD and Hotwire CVD Amorphous Silicon thin-film transistors : A comparative Study* ; Presented at the SAFE2001, Nov. 2001, Veldhoven, the Netherlands.
- [9] D. Mataras, S. Cavadias et D. Rapakoulias ; *Spatial profiles of reactive intermediates in RF Silane discharges* ; J. Appl. Phys. Vol. **66** (1), pp 119-124 (1989).
- [10] Jack Lackey, David Rosen, Chad Duty, Daniel Jean, Scott Bondi, Tarek Elkhatib, Ryan Johnson, Ming Xuan Jiang, Jian Mi, Josh Gillespie et Racheal Harvey; *Laser CVD System Design, Operation, and Modeling*, (2002)
- [11] Z. Liu, D.J. Styers-Barnett , A.A. Puzosky , C.M. Rouleau , D. Yuan, I.N. Ivanov, K. Xiao, J. Liu et D.B. Geohegan ; *Pulsed laser CVD investigations of single-wall carbon nanotube growth dynamics*; Appl. Phys. A, Vol. **93**, pp 987-993 (2008).
- [12] Michel Soustelle ; *Cinétique hétérogène* ; Edition Lavoisier ; Paris, France (2006).
- [13] Abdelfattah BARHDADI ; *A propos de la préparation et la croissance de couches minces de a-Si:H à basse température par la technique Hg-Photo-CVD* ; article sur internet; Afrique SCIENCE ; Vol. **01**(1) ; pp 15-30 (2005).
- [14] S. Hanini, M.N. Bouaziz, Y. Bal et K-E. Bal ; Laboratoire de Thermique et de Mécanique des Fluides; *phénomènes d'interaction Laser-Matériau Lors du Traitement Thermique*; Communication Orale ; Proceeding SENALAP99, pp159-165 (1999).
- [15] Pr. Chems Eddinne Chitour ; *Physico-Chimie des surfaces*; Office des Publications Universitaires (2004).
- [16] Cédric Crespos ; *Dynamique des processus élémentaires gaz/surface application dans le domaine des rentrées atmosphérique* ; article sur internet ; Ecole RFCT «Dynamique réactionnelle» , Presqu'île de Giens, Septembre 2007.